

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-146167

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C08L 67/02  
C08J 11/04  
// B29B 17/00  
(C08L 67/02  
C08L101:00 )  
C08L 67:00

(21)Application number : 2000-346731

(71)Applicant : ARON KASEI CO LTD

(22)Date of filing : 14.11.2000

(72)Inventor : HORII MANPEI  
SUGAWARA HIDENORI

(54) POLYESTER RESIN COMPOSITION AND POLYESTER RESIN MODIFICATION AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable polyester resin to be molded into products of various shapes as a molding material.

SOLUTION: A thickener with a melt flow rate(MFR) of  $\leq 20$  g/10 min according to JISK7210 table 1 and condition 4 is added to a polyester resin to increase the melt viscosity. Particularly, in the case of recycled polyester resin, a molecular weight-increasing agent bearing functional groups reactive with the polyester resin is combined in addition to the thickener.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3626407

[Date of registration] 10.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146167

(P2002-146167A)

(43)公開日 平成14年5月22日(2002.5.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 3 0 1
C 0 8 J 11/04		C 0 8 J 11/04	4 J 0 0 2
// B 2 9 B 17/00		B 2 9 B 17/00	
(C 0 8 L 67/02		(C 0 8 L 67/02	
101:00)		101:00)	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-346731(P2000-346731)	(71)出願人 000000505 アロン化成株式会社 東京都品川区東五反田一丁目22番1号
(22)出願日	平成12年11月14日(2000.11.14)	(72)発明者 堀井 万平 愛知県名古屋市港区船見町1番地の74 ア ロン化成株式会社技術研究所内
		(72)発明者 菅原 秀紀 愛知県名古屋市港区船見町1番地の74 ア ロン化成株式会社技術研究所内
		(74)代理人 100075476 弁理士 宇佐見 忠男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物およびポリエステル樹脂改質剤

(57)【要約】

【課題】本発明の課題は、ポリエステル樹脂を材料として、種々な形状の成形品を製造することが出来るようにすることにある。

【解決手段】ポリエステル樹脂に、J I S K 7 2 1 0 表1条件4によるメルトフローレート(MFR)が20 g / 10分以下の増粘剤を添加することによって熔融粘度を増大せしめる。特に再生ポリエステル樹脂に対しては、上記増粘剤の他、ポリエステル樹脂と反応可能な官能基を有する高分子化剤を添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリエステル樹脂と、 J I S K 7 2 1 0 表 1 条件 4 によるメルトフローレート (MFR) が 20 g / 10 分以下の増粘剤とからなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物

【請求項 2】 該増粘剤はポリエステル樹脂 100 重量部に対して 2 ~ 50 重量部添加されている請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物

【請求項 3】 請求項 1 または 2 のポリエステル樹脂組成物に更に該ポリエステル樹脂と反応可能な官能基を有する高分子化剤を添加したことを特徴とするポリエステル樹脂組成物

【請求項 4】 該ポリエステル樹脂は再生ポリエステル樹脂である請求項 3 に記載のポリエステル樹脂組成物

【請求項 5】 該高分子化剤の官能基はエポキシ基である請求項 3 または 4 に記載のポリエステル樹脂組成物

【請求項 6】 MFR が 20 g / 10 分以下の増粘剤とポリエステル樹脂と反応可能な官能基を有する高分子化剤とを含有するポリエステル樹脂改質剤

【請求項 7】 該増粘剤はポリプロピレンと合成ゴムとのポリマーアロイである請求項 6 に記載のポリエステル樹脂改質剤

【請求項 8】 該増粘剤と該高分子化剤とは 60 : 40 ~ 90 : 10 重量比で混合されている請求項 6 または 7 に記載のポリエステル樹脂改質剤

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は溶融粘度が改良されたポリエステル樹脂に関するものである。

## 【0002】

【発明の背景】 ポリエステル樹脂は溶融粘度が低いので、延伸工程を含まない押出し成形や射出成形では、溶融物が押出し成形機のダイスや射出成形機のノズルから自重で垂れ下がるドロウダウン現象が起り、成形が非常に困難であった。そこでポリエステル樹脂は延伸工程が含まれる押出し成形や射出成形、あるいはブロー成形によって成形されており、そのために成形形状がフィルム状、繊維状、容器状に限られてしまうと云う問題がある。即ち延伸工程が含まれれば、延伸力によってポリエステル樹脂の分子が配向して溶融粘度が高くなり、上記ドロウダウン現象が起りにくくなる。

【0003】 最近では使用済の PET ボトル等のポリエステル樹脂成形品スクラップの再生利用が関心の的となっているが、再生の際の熱処理によってポリエステル樹脂が低分子量化するので、溶融粘度はますます低くなり、上記問題はより深刻な状況となる。そして例えば成形物が出来たとしても、低分子量化したポリエステル樹脂による成形物では機械的強度が劣化して、使用の上で大きな問題がある。

## 【0004】

【従来の技術】 従来、ポリエステル樹脂、特に再生ポリエステル樹脂の溶融粘度を高めるために、エポキシ基等のポリエステル樹脂と反応可能な官能基を有する樹脂を添加して高分子量化を図る手段が提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしこのような高分子量化手段では高分子量化に限度があり、特に再生ポリエステル樹脂では押出し成形に十分な溶融粘度が得られない、と云う問題点がある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は上記従来の課題を解決するための手段として、ポリエステル樹脂と、 J I S K 7 2 1 0 表 1、条件 4 によるメルトフローレート (MFR) が 20 g / 10 分以下の増粘剤とからなるポリエステル樹脂組成物を提供するものである。該増粘剤はポリエステル樹脂 100 重量部に対して 2 ~ 50 重量部添加されていることが望ましい。特に再生ポリエステル樹脂の場合には、該ポリエステル樹脂と反応可能な官能基を有する高分子化剤を添加することが望ましい。また一般的に該高分子化剤の官能基はエポキシ基であることが望ましい。更に本発明は MFR が 20 g / 10 分以下の増粘剤とポリエステル樹脂と反応可能な官能基を有する高分子化剤とを含有するポリエステル樹脂改質剤を提供するものである。該増粘剤はポリプロピレンと合成ゴムとのポリマーアロイであることが望ましく、また該増粘剤と該高分子化剤とは 60 : 40 ~ 90 : 10 重量比で混合されていることが望ましい。本発明を以下に詳細に説明する。

## 【0007】

【発明の実施の形態】 (ポリエステル樹脂) 本発明のポリエステル樹脂とは、二価以上の多価アルコールと二価以上のカルボン酸とのエステル化反応によって得られる樹脂であり、例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート等である。本発明は特に再生ポリエステル樹脂に対して有用である。

【0008】 [増粘剤] 本発明の増粘剤はポリエステル樹脂の溶融粘度を増大せしめるものである。このような増粘剤としては、高溶融粘度を有する樹脂またはエラストマーが選択される。該増粘剤を例示すれば、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-エチルアクリレート共重合体 (EEA) 等のポリオレフィン系樹脂またはエラストマー、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-エチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SEBS) 等のスチレン系エラストマー、あるいは上記ポリオレフィン系樹脂と上記スチレン系エラストマーおよび/または合成ゴムとのポリマーアロイである。上記合成ゴムとしては例えばアクリルゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム (EPR, EPDM)、ケイ素ゴム、ウレタンゴム、フッ化物系ゴム、多硫化物系ゴム、グラフトゴム、ブタジエン

ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリイソブレンゴム、ポリブテンゴム、イソブテン-イソブレンゴム、アクリレート-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR)、ピリジン-ブタジエンゴム、スチレン-イソブレンゴム、アクリロニトリル-クロロブレンゴム、スチレン-クロロブレンゴム等がある。増粘効果の高い増粘剤としてはポリプロピレンと上記合成ゴムとのポリマーアロイがある。また上記合成ゴムとしてはポリプロピレンと良好な相溶性を有するEPRまたはEPDMやSBRが望ましい。また上記ポリマーアロイを増粘剤として再生ポリエステル樹脂に使用すると、押し出し水冷後の予備乾燥の場合樹脂が黄変やブロッキングを起さない。

【0009】上記増粘剤のメルトフローレート (MFR) は JISK 7210 表 1 条件 4 (試験温度 190℃、試験荷重 21.18 (N)) に準拠した測定方法により、0.5~20 g/10 分、望ましくは 0.5~10 g/10 分、更に望ましくは 0.5~5 g/10 分であり、上記増粘剤は通常ポリエステル樹脂 100 重量部に対して 2~50 重量部、望ましくは 10~20 重量部添加される。上記増粘剤の添加量が 2 重量部に満たない場合には、増粘効果が顕著でなく、また 50 重量部を超えると製品の剛性が低下するおそれがある。本発明においては、上記増粘剤は単にポリエステル樹脂の熔融粘度を増大せしめるのみならず、耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性、剛性等を改良するためにも添加されてもよい。

【0010】〔高分子化剤〕本発明において、特に再生ポリエステル樹脂のような低分子量化により熔融粘度が著しく低くなっている樹脂の場合には、高分子化剤を使用する。上記高分子化剤としてはポリエステル樹脂と反応する官能基を有する樹脂またはエラストマーを使用する。上記ポリエステル樹脂と反応する官能基としては、例えばエポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基等があり、ポリエステル樹脂と高い反応性を有する点ではエポキシ基が望ましい。このような官能基を有する樹脂またはエラストマーとしてはエチレン-グリシジルメタクリレート (GMA) 共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-ビニルイソシアネート共重合体等のエチレン系共重合体、上記エチレン系共重合体にスチレンをグラフト共重合せしめたポリスチレングラフトエチレン系共重合体、エポキシ基含有 SBS、エポキシ基含有 SEBS、エポキシ基含有 EEA、カルボキシル基含有 SBS、カルボキシル基含有 SEBS、カルボキシル基含有 EEA 等である。また上記高分子化剤と増粘剤のソルビリティパラメーターの差は 1 以内であることが望ましい。

【0011】上記高分子化剤は使用される上記増粘剤と同種の骨格を有するものを選択することが望ましい。例えば増粘剤がポリエチレン、EEA、EPR または EP

DM のようなオレフィン系増粘剤の場合には、高分子化剤としてエチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-ビニルイソシアネート共重合体等のオレフィン系高分子化剤が選択され、増粘剤が SBS あるいは SEBS の場合には、エポキシ基含有 SBS あるいは SEBS、カルボキシル基含有 SBS あるいは SEBS 等の SBS あるいは SEBS 系高分子化剤が選択される。上記高分子化剤はポリエステル樹脂 100 重量部に対して通常 0.1~20 重量部好ましくは 0.1~10 重量部添加される。

【0012】〔ポリエステル樹脂改質剤〕上記増粘剤と上記高分子化剤とを混合してポリエステル樹脂改質剤を調製しておいてもよい。この場合該増粘剤と該高分子化剤との混合比率は通常 60:40~90:10 重量比とする。上記改質剤にとって望ましい増粘剤は上記ポリプロピレンと合成ゴムとのポリマーアロイであり、望ましい合成ゴムとしては EPR、EPDM、SBR がある。

【0013】〔その他の成分〕本発明においては、更にポリエステル樹脂組成物の耐熱性、耐衝撃性、寸法安定性、剛性等を改良するために、例えばスチレン-イソブレンゴム (SIR)、スチレン-エチレン共重合体、ポリ (α-メチルスチレン)-ポリブタジエン-ポリ (α-メチルスチレン) 共重合体 (α-MeS-B-α-MeS)、ポリ (α-メチルスチレン)-ポリイソブレン-ポリ (α-メチルスチレン)、ブタジエン-スチレン共重合体 (BS)、エチレン-プロピレン-エチリデン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-プロピレン-エチルデンノルボルネン共重合体、エチレン-プロピレン-ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン-プロピレン-1,4-ヘキサジエン共重合体、エチレン-ブテン-1-エチリデンノルボルネン共重合体、エチレン-ブテン-1-ジシクロペンタジエン共重合体、エチレン-ブテン-1-1,4-ヘキサジエン共重合体、アクリロニトリル-クロロブレン共重合体 (NCR)、スチレン-クロロブレン共重合体 (SCR) 等の樹脂またはエラストマー、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、磷酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、アルミナ、シリカ、ケイ素土、ドロマイト、石膏、タルク、クレー、アスベスト、マイカ、ガラス繊維、ケイ酸カルシウム、ベントナイト、ホワイトカーボン、カーボンブラック、鉄粉、アルミニウム粉、石粉、高炉スラグ、フライアッシュ、セメント、ジルコニア粉等の充填剤、難燃剤、酸化防止剤、老化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、結晶化促進剤、発泡剤、染料、顔料等の着色剤等が添加されてもよい。上記成分は上記ポリエステル樹脂改質剤に添加しておいてもよい。

【0014】〔配合〕上記成分の混合方法はドライブレ

ンドが望ましく、特に増粘剤と高分子化剤との混合物をペレット化し、該ペレットにポリエステル樹脂の粉砕物、特にフレーク状の粉砕物を混合して射出成形することが望ましい。

【0015】〔実施例1〕（新規ポリエステル樹脂）  
ジカルボン酸単位がテレフタル酸100モル%、ジオール単位がエチレングリコール98モル%、ジエチレングリコール2モル%から得られ、エチレンテレフタレート単位が全構成繰返し単位の98モル%を占めるポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）を使用し、表1の配合で増粘剤A（低密度ポリエチレン（LDPE）：MFR4.0g/10分）、増粘剤B（リアクターTPO（MONTELL SDK Sunrise Ltd製）

\*商品名）：ポリプロピレン-EPRポリマーアロイ、MFR0.6g/10分）をそれぞれドライブレンドし、東洋精機社製キャピログラフを使用し、ダイス径1mm、測定温度270℃、予熱時間300秒の条件で熔融粘度を測定し、更にバレル温度260～270℃、金型温度：型面25～35℃、射出圧力約1000kgf/cm<sup>2</sup>の条件で射出成形して175mm×12.7mm、肉厚4mmのプレートを作成し、更に該プレートを加工して64mm×12.7mm、ノッチ深さ2.54mmの試験片（JISK7110）を作成し、耐衝撃性を測定した。その結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

PET（重量部）	100	100	100	100	100
増粘剤A（重量部）		10	20		
増粘剤B（重量部）				10	20
熔融粘度A（Poise） *1	4500	5800	6200	6500	7100
熔融粘度B（Poise） *2	3100	2400	2800	2000	1900
アイゾット衝撃値（KJ/m <sup>2</sup> ） *3	2.6	5.4	6.8	5.2	6.4

\*1 剪断速度（熔融粘度A）：1.22×10<sup>2</sup> Sec<sup>-1</sup>

\*2 剪断速度（熔融粘度B）：2.43×10<sup>3</sup> Sec<sup>-1</sup>

\*3 JISK7110による

【0017】表1をみると、増粘剤の添加によってPETの熔融粘度Aは押出成形時にドロダウ現象を起さない5000Poise以上に増大し、耐衝撃性も向上していることが認められる。

【0018】〔実施例2〕（再生ポリエステル樹脂）  
ペットボトル廃品粉砕物を使用し、表2の配合で増粘剤A、増粘剤B、増粘剤C（EEA，MFR0.6g/10分）、増粘剤D（SEBS，MFR2.3g/10

分）および高分子化剤A（エポキシ基含有SBS）、高分子化剤B（スチレングラフトエチレン-GMA共重合体）、高分子化剤C（エチレン-GMA共重合体）をドライブレンドし、実施例1と同様な条件で射出成形して同様な試験片を作成し、実施例1と同様に物性を測定した。その結果を表2に示す。

【0019】

【表2】

試 料 No	1	2	3	4	5	6
再生PET (重量部)	100	100	100	100	100	100
増粘剤A (重量部)	—	14	—	—	—	—
増粘剤B (重量部)	—	—	14	14	—	—
増粘剤C (重量部)	—	—	—	—	14	—
増粘剤D (重量部)	—	—	—	—	—	14
高分子化剤A (重量部)	—	4	—	—	4	4
高分子化剤B	—	—	4	—	—	—
高分子化剤C	—	—	—	4	—	—
熔融粘度A (Poise) *1	1380	3240	4440	5200	4380	3460
熔融粘度B (Poise) *2	930	830	1490	1500	1400	870
アイゾット衝撃値 (KJ/m <sup>2</sup> ) *3	1.4	7.8	5.1	5.2	7.0	5.9
乾燥時 (140℃) の黄変	—	有	無	無	有	有
乾燥時のブロッキング	—	有	無	無	有	有

\*1 剪断速度 (熔融粘度A) :  $1.22 \times 10^2 \text{ Sec}^{-1}$

\*2 剪断速度 (熔融粘度B) :  $2.43 \times 10^3 \text{ Sec}^{-1}$

\*3 JISK7110による

【0020】表2をみると、増粘剤と高分子化剤の添加によって、低分子量化している再生ポリエステル樹脂であっても熔融粘度Aは増大し、かつ耐衝撃性も大巾に向上していることが認められる。またリアクターTPOを増粘剤として使用した試料No3, 4は乾燥時に黄変も\*

\*ブロッキングも示さない。上記試料1, 2, 3, 4, 6について剪断速度を種々に変更して熔融粘度を測定した。その結果を表3および図1に示す。

【0021】

【表3】

剪 断 速 度	溶 融 粘 度 (Poise)				
	試 料 No				
	1	2	3	4	6
$1.22 \times 10^1 \times \text{Sec}^{-1}$	2060	15500	8490	7380	9250
$2.43 \times 10^1$	1110	9150	4560	7350	4890
$6.08 \times 10^1$	1160	4840	5160	6140	2320
$1.22 \times 10^2$	1380	3240	4440	5200	3460
$2.43 \times 10^2$	1310	2460	3540	4120	2520
$6.08 \times 10^2$	1210	1760	2700	2830	1640
$1.22 \times 10^3$	1100	1270	2100	2130	1230
$2.43 \times 10^3$	930	830	1490	1500	870
ドローダウン現象 (射出成形時)	有	無	無	無	無

【0022】表3および図1に示す結果によれば、本発明の試料No2, 3, 4, 6は剪断速度が0に近い状態で無添加再生PETである試料No1よりもいづれもはるかに高い熔融粘度を示し、射出成形時におけるノズル

先端からのポリエステル樹脂のドローダウン現象が防止される。また押出成形時の剪断速度に対応する $10^2 \text{ Sec}^{-1}$ 近辺の剪断速度の場合でも、試料No2, 3, 4, 6は試料No1よりもいづれも高く、押出成形時の成形

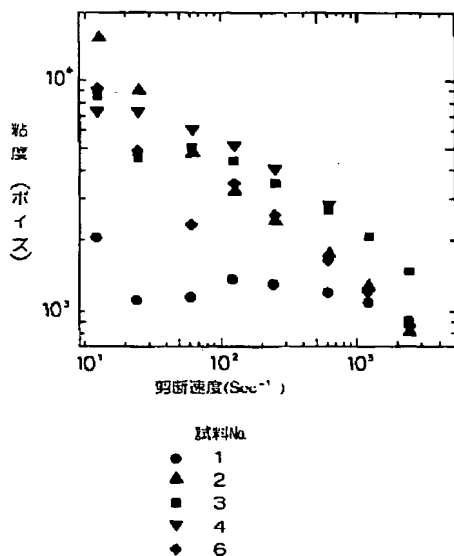
品のドローダウン現象が防止され、異形成形が可能であることが予測される。即ち試料N<sub>o</sub>2, 3, 4, 6の場合は押出成形機によって押出した際、径が安定してストランドが順調に得られるが、試料N<sub>o</sub>1ではストランド径が一定せず、小径部分でちぎれてしまう。

【0023】一方射出成形時の剪断速度に対応する $10^3 \text{ Sec}^{-1}$ 以上の剪断速度では、試料N<sub>o</sub>2, 3, 4, 6の溶融粘度はいずれも試料N<sub>o</sub>1の溶融粘度に近づき、射出成形性が良好であることが予測される。

【0024】〔実施例3〕増粘剤B（リアクターTP<sub>o</sub>）75重量%、高分子化剤B（スチレングラフトエチレン-GMA共重合体）25重量%を混合してポリエステル樹脂改質剤Aを調製する。上記改質剤Aを実施例2で使用した再生PETに5重量%、10重量%、15重量%を添加して剪断速度と溶融粘度の関係を求めた。その結果を図2に示す。

【0025】図2をみれば、改質剤5重量%の添加でも、ドローダウン現象は防止され、また異形成形が可能であり、しかも射出成形性は良好であることが予想される。更に成形温度 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ の範囲でスパイラル状キャビティを有する金型内に射出成形を行なってキャビティ内のスパイラル長さを測定した。その結果を図3に示す。

【図1】



【0026】図3によれば、改質剤5重量%の添加でもスパイラル長さは無添加のものと同様以上であり、改質剤添加によっても各試料溶融物は金型内で良好な流動性を示し、射出成形性は阻害されず、かえって改良されることが認められる。

【0027】

【作用・効果】ポリエステル樹脂の溶融粘度は上記本発明の増粘剤の添加によって改良される。特に低分子量化した再生ポリエステル樹脂の場合には更に高分子化剤を添加することによって溶融粘度は大巾に増大し、射出成形時におけるノズル先端からのポリエステル樹脂のドローダウン現象や押出成形時の成形品のドローダウン現象が防止され、射出成形性は良好に維持され、成形品の耐衝撃性も改良される。したがって本発明では従来シート状、繊維状、容器状に限られていたポリエステル樹脂成形物を種々な形状に成形することが可能になる。

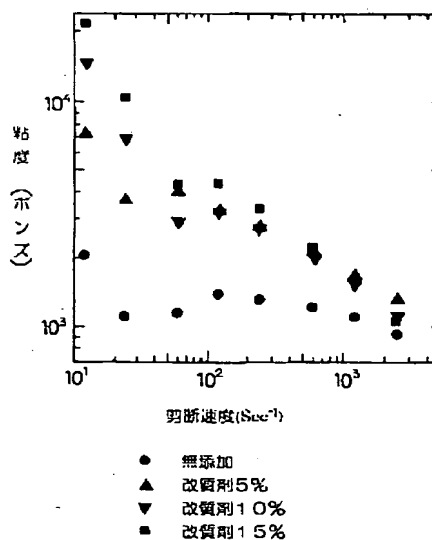
【図面の簡単な説明】

【図1】種々の増粘剤と高分子化剤を使用した試料の剪断速度と溶融粘度の関係を示すグラフ

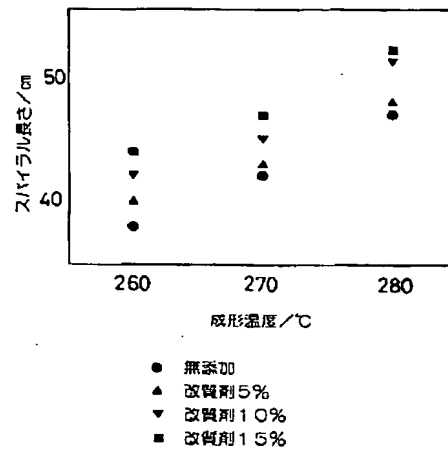
【図2】種々の量で改質剤を添加した試料の剪断速度と溶融粘度の関係を示すグラフ

【図3】種々の量で改質剤を添加した試料の成形温度とスパイラル長さとの関係を示すグラフ

【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 L 67:00

識別記号

F I

C 0 8 L 67:00

ターミナル\* (参考)

F ターミナル (参考) 4F301 AA25 BF32 CA09

4J002 AA01X AA03Z AC02X AC02Y

BB00X BB12X BB15X BB18X

BD12X BG01Z BG04X BP01X

BQ00Z CD19Z CF031 CF051

CF061 CF071 CK02X CN02X